

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/005412

International filing date: 24 March 2005 (24.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-103425
Filing date: 31 March 2004 (31.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 26 May 2005 (26.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

27.04.2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 3 1 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 1 0 3 4 2 5

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

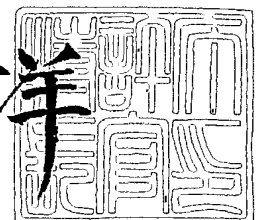
J P 2 0 0 4 - 1 0 3 4 2 5

出 願 人
Applicant(s): 日 本 電 気 硝 子 株 式 有 限 公 司

2 0 0 5 年 4 月 2 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 04P00056
【提出日】 平成16年 3月31日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C03C 13/04
【発明者】
 【住所又は居所】 京都府京都市北区紫野雲林院町 8 8 - 2 2 7
 【氏名】 田部 勢津久
【発明者】
 【住所又は居所】 滋賀県大津市晴嵐 2 丁目 7 番 1 号 日本電気硝子株式会社内
 【氏名】 藤田 俊輔
【特許出願人】
 【識別番号】 000232243
 【氏名又は名称】 日本電気硝子株式会社
 【代表者】 井筒 雄三
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 010559
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

板形状を有し、可視光線からなる励起光をその一方の面から入射すると、他方の面から励起光に対して補色の蛍光を発し、かつ可視光線からなる励起光を一部透過することを特徴とする蛍光体。

【請求項 2】

可視光線からなる励起光は、中心波長が 430～490 nm の光線であり、蛍光は、中心波長が 530～590 nm の光線であることを特徴とする請求項 1 に記載の蛍光体。

【請求項 3】

Ce^{3+} を含有し、ガーネット結晶を析出してなる結晶化ガラスからなることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の蛍光体。

【請求項 4】

ガーネット結晶が YAG 結晶又は YAG 結晶固溶体であることを特徴とする請求項 3 に記載の蛍光体。

【請求項 5】

Ce_2O_3 を 0.01～5 モル% 含有することを特徴とする請求項 3 又は 4 に記載の蛍光体。

【請求項 6】

モル% で、 $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ 10～60%、 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{GeO}_2 + \text{Ga}_2\text{O}_3$ 15～50%、 $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Gd}_2\text{O}_3$ 5～30%、 Li_2O 0～25%、 $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$ 0～15%、 Ce_2O_3 0.01～5% 含有する結晶化ガラスからなることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の蛍光体。

【請求項 7】

請求項 1～6 のいずれかに記載の蛍光体を用いてなることを特徴とする発光ダイオード。

【請求項 8】

カソードリード端子とアノードリード端子とを備えたステムと、アノードリード端子に接続された発光ダイオードチップと、発光ダイオードチップとカソードリード端子を接続する金属線と、ステムとともに発光ダイオードチップを気密封止するように固定され、発光ダイオードチップの上方に窓部が形成された収納容器と、収納容器の窓部に取り付けられた蛍光体とを具備してなることを特徴とする請求項 7 に記載の発光ダイオード。

【請求項 9】

Ce^{3+} を含有し、ガーネット結晶を析出してなることを特徴とする結晶化ガラス。

【請求項 10】

ガーネット結晶が YAG 結晶又は YAG 結晶固溶体であることを特徴とする請求項 9 に記載の結晶化ガラス。

【請求項 11】

Ce_2O_3 を 0.01～5 モル% 含有することを特徴とする請求項 9 又は 10 に記載の結晶化ガラス。

【請求項 12】

モル% で、 $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ 10～60%、 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{GeO}_2 + \text{Ga}_2\text{O}_3$ 15～50%、 $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Gd}_2\text{O}_3$ 5～30%、 Li_2O 0～25%、 $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$ 0～15%、 Ce_2O_3 0.01～5% 含有してなることを特徴とする請求項 9～11 のいずれかに記載の結晶化ガラス。

【書類名】明細書

【発明の名称】蛍光体及び発光ダイオード

【技術分野】

【0001】

本発明は、蛍光体及び発光ダイオードに関し、特に、可視光線の励起光により発光する蛍光体、それを用いた発光ダイオードに関するものである。

【背景技術】

【0002】

1993年に発表された青色の発光ダイオード（LED：Light Emitting Diode）により光の3原色RGB（R：赤色、G：緑色、B：青色）のLEDが揃い、これらのLEDを並べて用いることによって白色光を得ることが提案されている。しかし、三色のLEDの発光出力が異なるため、各色発光ダイオードの特性を合致させて白色光を得ることが難しい。また、三原色の発光ダイオードを集合させて、同一平面上に並べても、例えば、液晶用バックライトとしての用途のように、それらの発光ダイオードを接近した位置で視認する場合には、均一な白色光源にすることはできない。また、各色の発光ダイオードの色劣化速度が異なるため、白色光の長期安定性に問題があった。

【0003】

これを解決するために、青色LEDチップと、青色LEDチップから発せられた青色光線によって黄色発光するYAG蛍光体を組合わせたLEDが開発された（例えば、特許文献1参照）。これは、1種類のLEDで白色光が得られるため、低コストで、白色光の長期安定性にも優れる。また、この白色LEDは、従来の照明装置等の光源に比べ、長寿命、高効率、高安定性、低消費電力、高応答速度、環境負荷物質を含まない等の利点を有しているため、従来の蛍光灯を用いた照明装置からこの白色LEDを用いた照明装置に置き換わりつつある。

【特許文献1】特開2000-208815号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかし、特許文献1に記載の白色LEDは、青色の光を発光する発光素子の上に、粉末状の蛍光体を含む樹脂からなるコーティング部材が設けられた構造を有し、発光素子から発せられた青色の励起光を粉末状の蛍光体に当てることによって、蛍光体から発せられた黄色の蛍光と青色の励起光とが混色して白色光を発するが、長期使用時に、この樹脂が蛍光体の発熱によって、徐々に劣化して変色することが問題となっていた。また、蛍光体が粉末状であるため、蛍光体を固定するための樹脂や、樹脂からなるモールド部材が必要となり、複雑な構造を有する。

【0005】

本発明の目的は、白色光を発し、白色発光ダイオードに使用できる蛍光体及び、樹脂を用いて蛍光体をパッケージ化する製造工程が不要で、シンプルな構造となり、また蛍光体が発熱しても、樹脂の劣化による着色がなく、白色光の色の長期安定性に優れる発光ダイオードを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の蛍光体は、板形状を有し、可視光線からなる励起光をその一方の面から入射すると、他方の面から励起光に対して補色の蛍光を発し、かつ可視光線からなる励起光を一部透過することを特徴とする。

【0007】

また、本発明の発光ダイオードは、板形状を有し、可視光線からなる励起光をその一方の面から入射すると、他方の面から励起光に対して補色の蛍光を発し、かつ可視光線からなる励起光を一部透過する蛍光体を用いてなることを特徴とする。

【0008】

本発明の結晶化ガラスは、 Ce^{3+} を含有し、ガーネット結晶を析出してなることを特徴とする。

【発明の効果】

【0009】

本発明の蛍光体は、板形状を有し、可視光線からなる励起光をその一方の面から入射すると、他方の面から励起光に対して補色の蛍光を発生し、かつ可視光線からなる励起光を一部透過するため、蛍光体を透過した透過励起光と蛍光との混色により、白色光を発生し、白色発光ダイオードの蛍光体として使用できる。また、樹脂と混合して青色発光ダイオードチップの上に固定する工程がなく、例えば青色発光ダイオード上にカバーガラスとして用いるだけで白色光が得られ、シンプルな構造の発光ダイオードが得られる。

【0010】

また、この蛍光体を用いた発光ダイオードは、白色光を発生し、樹脂を使用せずに蛍光体を固定できるため、樹脂を用いて蛍光体をパッケージ化する製造工程が不要で、シンプルな構造となり、また蛍光体が発熱しても、樹脂の劣化による着色がなく、白色光の色の長期安定性に優れる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

可視光線からなる励起光は、中心波長が430～490 nmの光線であり、蛍光は、中心波長が530～590 nmの光線であると、白色光を得やすい。

【0012】

本発明の蛍光体は、 Ce^{3+} を含有し、ガーネット結晶を析出してなる結晶化ガラスからなると、 Ce^{3+} が発光中心となり、青色の励起光を吸収し、黄色の蛍光を発生するようになる。また、ガーネット結晶が結晶化ガラスのマトリックスガラス中に分散して存在し、蛍光や透過励起光があらゆる方向に散乱して、蛍光体自身が散乱板の役目も果たし、白色光が広角度に広がるため好ましい。

【0013】

尚、ガーネット結晶とは、一般的には $\text{A}_3\text{B}_2\text{C}_3\text{O}_{12}$ で表される結晶（ $\text{A}=\text{Mg}$ 、 Mn 、 Fe 、 Ca 、 Y 、 Gd 等； $\text{B}=\text{Al}$ 、 Cr 、 Fe 、 Ga 、 Sc 等； $\text{C}=\text{Al}$ 、 Si 、 Ge 等）であり、上記したガーネット結晶として、特に、YAG結晶（ $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 結晶）又はYAG結晶固溶体であると、所望の黄色の蛍光を発生するため好ましい。YAG結晶固溶体としては、Yの一部を Gd 、 Sc 、 Ca 及び Lu からなる群から選択された少なくとも1種の元素で、及び／又は Al の一部を Ga 、 Si 、 Ge 及び Sc からなる群から選択された少なくとも1種の元素で置換したYAG結晶固溶体であってもよい。

【0014】

発光中心となる Ce_2O_3 は0.01～5モル%含有すると好ましい。 Ce_2O_3 の含有量が0.01モル%よりも少ないと、発光中心成分としての役割を果たし難く、蛍光強度が充分でない。また、5モル%よりも多いと、濃度消光により発光効率が低くなるため好ましくない。 Ce_2O_3 の好ましい範囲は0.01～1モル%である。

【0015】

本発明の蛍光体は、例えば、モル%で、 $\text{SiO}_2+\text{B}_2\text{O}_3$ 10～60%、 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{GeO}_2+\text{Ga}_2\text{O}_3$ 15～50%、 $\text{Y}_2\text{O}_3+\text{Gd}_2\text{O}_3$ 5～30%、 Li_2O 0～25%、 $\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$ 0～15%、 Ce_2O_3 0.01～5%含有してなる結晶化ガラスからなることが好ましい。

【0016】

次に、本発明の結晶化ガラスの組成を限定した理由を次に示す。

【0017】

SiO_2 と B_2O_3 は、ガラスの網目形成酸化物であり、 SiO_2 と B_2O_3 の含有量は合量で10～60モル%であることが好ましい。 SiO_2 と B_2O_3 の含量が10モル%よりも少ないとガラス化せず、60モル%よりも多いと所望の結晶が析出しにくくなる。 SiO_2 と B_2O_3 の含量の好ましい範囲は、25～47モル%である。

【0018】

Al_2O_3 と Ga_2O_3 と GeO_2 も、ガーネット結晶の構成成分であるとともに、化学的耐久性を向上させる成分であり、 Al_2O_3 と Ga_2O_3 と GeO_2 の含有量は含量で15～50モル%であることが好ましい。 Al_2O_3 と Ga_2O_3 の含有量が含量で5モル%より少ないと、ガーネット結晶が析出しにくく、また、化学的耐久性が低下する。また50モル%よりも多いと、ガラス化しにくくなるため好ましくない。 Al_2O_3 と Ga_2O_3 と GeO_2 の含量の好ましい範囲は、15～35%モルである。

【0019】

Y_2O_3 と Gd_2O_3 は、ガーネット結晶の構成成分であるとともに、Ceの均一分散能を向上させ、濃度消光を抑制する成分であり、 Y_2O_3 と Gd_2O_3 の含有量は含量で5～30モル%であることが好ましい。 Y_2O_3 と Gd_2O_3 の含有量が含量で5モル%より少ないと、ガーネット結晶が析出しにくく、30モル%よりも多いと、ガラス化しにくくなるため好ましくない。 Y_2O_3 と Gd_2O_3 の含量の好ましい範囲は、10～25モル%である。

【0020】

Li_2O は、結晶サイズを粗大化させず、また析出結晶量を減少させずに網目修飾酸化物としてガラスの粘性を調整する成分であり、 Li_2O の含有量は0～25モル%であることが好ましい。 Li_2O が25モル%よりも多いとガラス化しにくくなり好ましくない。 Li_2O の好ましい範囲は、5～17モル%である。

【0021】

ZrO_2 と TiO_2 は、核形成剤の役割を果たし、特に TiO_2 は、ガラス化範囲を調整する働きがある。 ZrO_2 と TiO_2 の含有量は含量で0～15モル%であることが好ましい。 ZrO_2 と TiO_2 の含有量が含量で15モル%よりも多いと、所望の結晶が析出しにくくなるため好ましくない。 ZrO_2 と TiO_2 の含量の好ましい範囲は、2～7モル%である。

【0022】

上記した成分以外にも、 Na_2O 、 CaO 、 MgO 、 K_2O 等を単独又は含量で15モル%まで添加できる。

【0023】

また、本発明の結晶化ガラスは、上記した組成を有するように熔融し、ロール成形、鋳込み成形体からの切り出し、スロットダウン成形、オーバーフロー成形等の一般的なガラス板の成形方法によって板形状の結晶性ガラスを作製することができる。次いで、この板形状の結晶性ガラスを、1150～1600℃、好ましくは1200～1500℃で0.5～5時間熱処理すると、YAG結晶又はYAG結晶固溶体を析出させることができるため好ましい。

【0024】

本発明の発光ダイオード20は、例えば、図1に示すように、カソードリード端子1とアノードリード端子2とを備えたステム3と、アノードリード端子2に接続された青色発光ダイオードチップ4と、青色発光ダイオードチップ4とカソードリード端子1を接続する金属線5と、ステム3とともに青色発光ダイオードチップを気密封止するように固定され、青色発光ダイオードチップの上方に窓部6が形成された収納容器7と、収納容器7の窓部6に取り付けられた蛍光体8とを具備している。そのため、この窓部6は、カバーガラスとしての機能だけでなく、蛍光体としての機能も果たすことができ、すなわち、青色発光ダイオードチップ4から発せられた青色の励起光9が、蛍光体8に入射され、励起光9の一部が蛍光体8によって吸収されて波長変換され、発光ダイオード20から外部に黄色の蛍光9aとなって発せられる。また、励起光9の一部も蛍光体8を透過し、透過励起光9bとなって発光ダイオード20から外部に発せられる。黄色の蛍光9aと青色の透過励起光9bとが混色して、白色光10となる。

【0025】

また、蛍光体8は、金属製の収納容器7に接着剤11によって固定されるが、接着剤11が樹脂製接着剤であっても、励起光9が直接接着剤11に当たらないため、劣化しにく

く、たとえ蛍光体 8 が発熱して接着剤 11 が変色しても、蛍光 9a や透過励起光 9b に悪影響を与えることはない。また接着剤 11 が低融点ガラスからなると、蛍光体 8 が発熱しても接着剤 11 が劣化することがないため好ましい。また、ステム 3 と収納容器 7 を、樹脂製又は低融点ガラスからなるシール材 12 で気密封止できるが、特に低融点ガラスからなるシール材 12 によって気密封止してなると、シール材 12 の劣化が少なく信頼性が高くなるため好ましい。

【0026】

また、蛍光体 8 は、0.1～2mm の肉厚であると、励起光が透過しやすいため好ましい。肉厚の好ましい範囲は 0.2～1mm である。また、蛍光体 8 の端部は、欠けにくいように面取りしてあることが好ましい。

【実施例】

【0027】

以下、実施例に基づいて本発明を説明する。

【0028】

表 1 は本発明の実施例 1～8 及び比較例 1、2 を示す。また、図 2 は、実施例 1、及び市販の Ce:YAG 蛍光体（粉末）の蛍光スペクトルを示すグラフである。

【0029】

【表 1】

モル%	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 1	比較例 2
SiO ₂	36.0	31.5	42.9	40.4	44.1	40.4	36.7	46.3	58.0	36.0
Al ₂ O ₃	30.9	18.0	22.1	19.4	22.6	15.3	34.0	28.4	14.8	30.9
B ₂ O ₃	0.0	6.2	0.0	0.0	0.0	5.2	0.0	0.0	4.3	0.0
Ga ₂ O ₃	0.0	12.3	0.0	0.0	0.0	7.3	0.0	0.0	0.0	0.0
Gd ₂ O ₃	0.0	5.2	0.0	0.0	0.0	3.6	0.0	0.0	0.0	0.0
Li ₂ O	9.6	9.4	9.6	10.1	15.1	13.3	9.2	7.7	7.5	9.6
Y ₂ O ₃	18.1	12.3	20.1	24.4	13.6	9.7	14.9	12.4	12.2	18.1
TiO ₂	3.0	3.2	3.0	3.2	2.5	0.0	2.8	2.8	1.5	3.0
ZrO ₂	1.9	2.2	1.9	2.0	1.7	4.8	1.9	1.9	1.2	1.9
Ce ₂ O ₃	0.5	0.5	0.4	0.5	0.4	0.4	0.5	0.5	0.5	0.5
ガラス化	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
結晶化温度	1500℃	1400℃	1450℃	1450℃	1450℃	1450℃	1400℃	1400℃	1400℃	-
析出結晶	YAG	YAG S.S.	YAG	YAG	YAG	YAG S.S.	YAG	YAG	異種結晶	-
発光特性	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×

【0030】

実施例及び比較例の結晶化ガラスは以下のようにして作製した。

【0031】

まず、表 1 に示した組成となるように調合したガラス原料を白金坩堝に入れ、1650℃にて 5 時間熔融した後、融液をカーボン板上に流し出すことによって結晶性ガラスを得た。次いでこれらの結晶性ガラスを表 1 に示す熱処理温度で 3 時間熱処理することによって実施例 1～8 及び比較例 1 の結晶化ガラスを得た。尚、比較例 2 は、実施例 1 の結晶性ガラスであって、熱処理を行わなかった。

実施例 1～8 は、均質にガラス化し、析出結晶として、実施例 1、3～5 及び 7～8 では YAG 結晶が析出し、実施例 2 及び 6 では YAG 結晶固溶体が析出していた。また、図 2 に示すように、蛍光スペクトル測定において、実施例 1 では、中心波長 540nm にピークを持つ黄色い蛍光スペクトル (A) が観測された。また、板状試料の励起光入射面と反対の表面からは、白色光が発せられていることが肉眼で確認できた。また、実施例 1 の蛍光強度は、図 2 に示す市販の蛍光体粉末（化成オプトニクス(株)製 P46-Y3）の蛍光スペクトル (B) の蛍光強度よりも高く、十分な蛍光強度を示した。尚、実施例 2～8 についても、実施例 1 と同様の蛍光スペクトルが得られた。

【0032】

一方、比較例 1 は、ガラス化はしたが、析出結晶は、YAG 結晶以外の異種結晶（イッ

トリウムシリケート)であったため、蛍光強度が低く、また、蛍光の中心波長も 540 nm よりも短波長側に存在し(450 nm)、黄色の蛍光は見られなかった。また、比較例 2 は、YAG 結晶を含まないため、全く蛍光を発しなかった。

【0033】

尚、析出結晶種は、粉末 X 線回折法により同定した。また、蛍光特性(スペクトル)は汎用の蛍光スペクトル測定装置を用い、励起波長 460 nm の光を試料の片面に入射し、その面から発せられた光を検出器により検出して測定した。尚、蛍光スペクトル測定において、実施例 1 は、作製した結晶化ガラス板を 20×20×1 mm に加工したものをサンプルとした。また、市販の蛍光体粉末の場合は、プレス成形した厚さ 1 mm の板状体を測定試料とした。表 1 において、析出結晶として YAG 結晶が析出したものについては“YAG”とし、YAG 結晶固溶体が析出したものについては“YAGs.s.”とし、それ以外のものは異種結晶とした。また、発光特性については中心波長が 530～590 nm の蛍光スペクトルが得られる場合は“○”、それ以外は“×”とした。

【産業上の利用可能性】

【0034】

以上説明したように、本発明の蛍光体は、白色光を発するため、照明装置、表示板、液晶用バックライト等にも使用される白色発光ダイオードの蛍光体として好適である。

【図面の簡単な説明】

【0035】

【図 1】本発明の発光ダイオードを示す説明図である。

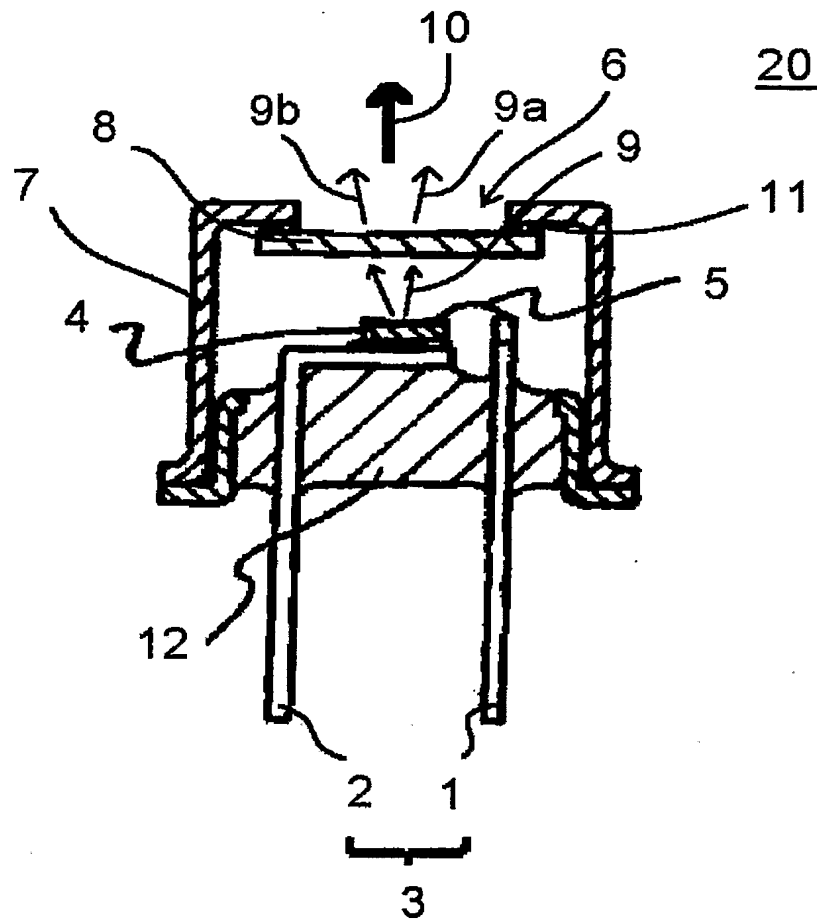
【図 2】実施例 1 及び比較例 1 の蛍光スペクトルを示すグラフである。

【符号の説明】

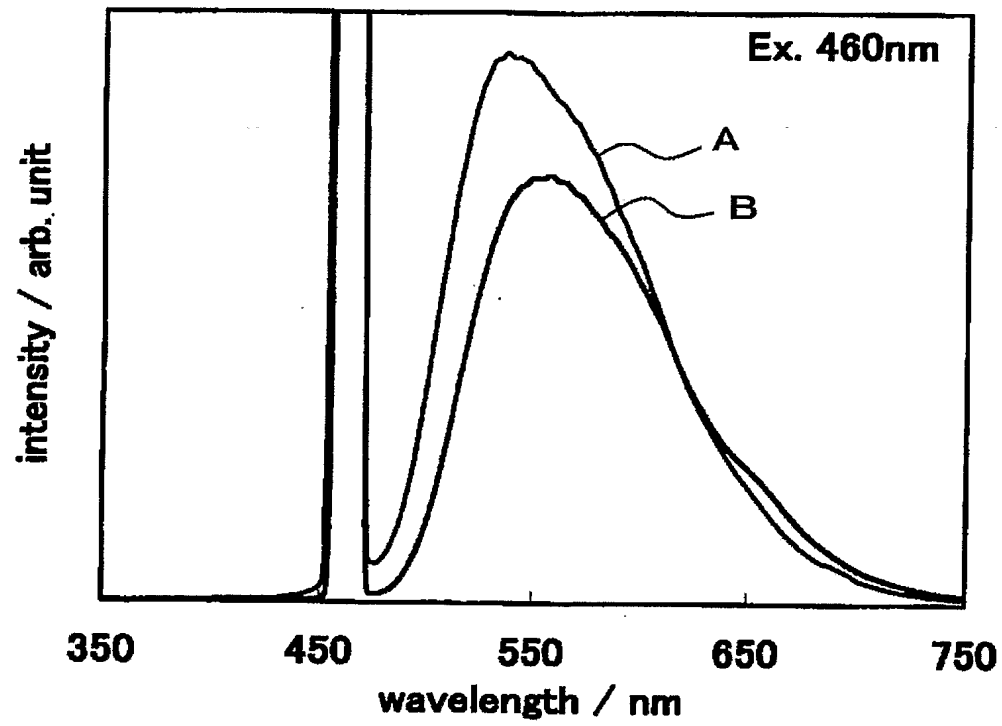
【0036】

- 1 カソードリード端子
- 2 アノードリード端子
- 3 ステム
- 4 青色発光ダイオードチップ
- 5 金属線
- 6 窓部
- 7 収納容器
- 8 蛍光体
- 9 励起光
- 9 a 蛍光
- 9 b 透過励起光
- 10 白色光
- 11 接着剤
- 12 シール材
- 20 発光ダイオード

【書類名】 図面
【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書**【要約】**

【目的】 白色光を発し、白色発光ダイオードに使用できる蛍光体及び、樹脂を用いて蛍光体をパッケージ化する製造工程が不要で、シンプルな構造となり、また蛍光体が発熱しても、樹脂の劣化による着色がなく、白色光の色の長期安定性に優れる発光ダイオードを提供することである。

【構成】 本発明の蛍光体は、板形状を有し、可視光線からなる励起光をその一方の面から入射すると、他方の面から励起光に対して補色の蛍光を発し、かつ可視光線からなる励起光を一部透過することを特徴とする。

また、本発明の発光ダイオードは、板形状を有し、可視光線からなる励起光をその一方の面から入射すると、他方の面から励起光に対して補色の蛍光を発し、かつ可視光線からなる励起光を一部透過する蛍光体を用いてなることを特徴とする。

【選択図】 図 2

特願 2 0 0 4 - 1 0 3 4 2 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 3 2 2 4 3]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

滋賀県大津市晴嵐 2 丁目 7 番 1 号

氏 名

日本電気硝子株式会社